

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



| | | | |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : B01D 65/08, C02F 5/12, B01D 61/04, 61/16 | | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/22205 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. Mai 1998 (28.05.98) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/06065</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 3. November 1997 (03.11.97)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 196 47 293.8 15. November 1996 (15.11.96) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): ZARGES, Wolfgang [DE/DE]; Jakob-Böhme-Strasse 2, D-51065 Köln (DE). GROTH, Torsten [DE/DE]; Bergstrasse 52, D-51519 Odenthal (DE). JOENTGEN, Winfried [DE/DE]; Schlagbaumsweg 206, D-51067 Köln (DE). GRÖSCHL, Andreas [DE/DE]; Piet-Mondrian-Strasse 70, D-51375 Leverkusen (DE).</p> <p>(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).</p> | | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> | |

(54) Title: INHIBITION AND DELAY OF DEPOSIT FORMATION IN MEMBRANE PROCESSES

(54) Bezeichnung: VERHINDERUNG UND VERZÖGERUNG DER BELAGSBILDUNG IN MEMBRANPROZESSEN

(57) Abstract

The invention relates to the use of polyasparagine acids and their mixtures with tensides and emulgators in methods for carrying out membrane processes to inhibit or delay scale formation through hardly soluble organic and inorganic components in the membrane feed.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft den Einsatz von Polyasparaginsäuren und deren Gemische mit Tensiden und Emulgatoren in Verfahren zur Durchführung von Membranprozessen zur Verhinderung oder Verzögerung der Scale-Bildung durch schwerlösliche organische und anorganische Bestandteile im Membranfeed.

Eu 21
Eu 26

DE abget.!

2. a u d y W a t c h 98

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Ostereich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | ML | Mali | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | MN | Mongolei | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MR | Mauritanien | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MW | Malawi | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MX | Mexiko | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen | | |
| CM | Kamerun | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CN | China | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CU | Kuba | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| CZ | Tschechische Republik | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DE | Deutschland | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| DK | Dänemark | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| EE | Estland | | | | | | |

Verhinderung und Verzögerung der Belagsbildung in Membranprozessen

5 Die Erfindung betrifft den Einsatz von Polyasparaginsäuren und deren Gemischen mit Tensiden und Emulgatoren zur Verhinderung oder Verzögerung der Belagsbildung durch schwerlösliche organische und anorganische Bestandteile im Feed von Membranprozessen.

10 Bei der Trennung fluidisierter Systeme spielt die Membrantechnik eine bedeutende Rolle. Zu etablierten Verfahren der Technik gehören heute die Gewinnung von Trinkwasser aus Meerwasser mittels Reversosmose ebenso wie die Produktaufarbeitung mittels Ultra- und Nanofiltration.

15 In Membranprozessen werden in der Regel verdünnte Lösungen aufkonzentriert und organische Lösungsmittel, Wasser oder Salzlösungen abgetrennt. Dabei werden entweder Wertstoffe oder Schadstoffe in konzentrierteren und gegebenenfalls salzärmeren Lösungen erhalten, wodurch sich nachfolgende Lagerung, Transport, Entsorgung und Weiterverarbeitung kostengünstiger gestalten lassen. Im Falle der Abwasseraufarbeitung ist es das Ziel der Membranbehandlung, den größten Teil des Volumens als Permeat in einer nicht oder nur gering belasteten Form, beispielsweise für einen Wiedereinsatz, zu gewinnen. Das aufkonzentrierte 20 Retentat kann mit geringerem Aufwand bezüglich noch vorhandener Wertstoffe aufgearbeitet oder in dieser konzentrierten Form, beispielsweise durch Verbrennung, kostengünstiger entsorgt werden.

25 Das Gebiet der Membranverfahren umfaßt sehr unterschiedliche Prozesse. Entsprechend unterschiedlich sind auch die Membranen und deren technische Bauformen, die Module. Handelsübliche Membranen werden beispielsweise aus organischen Materialien wie Polysulfon, Celluloseacetat, Polyamid oder PVDF oder anorganischen Materialien wie TiO_2 , ZrO_2 oder Al_2O_3 hergestellt; sie werden in Form von Kapillar-, Rohr- oder Flachmembranen eingesetzt.

30 Technisch relevante Membrantrennverfahren werden überwiegend als Querstromfiltrationen betrieben. Hohe Wandschubspannungen, realisiert durch hohe Strömungsgeschwindigkeiten und spezielle Modulkonstruktionen sollen die Membranverschmutzung minimieren bzw. verhindern. Im allgemeinen wird aber in technischen Membranprozessen bei der Aufkonzentrierung von Feedströmen dennoch

eine Abnahme der Permeateleistung infolge von Fouling, der Akkumulation von Material an der Membran, festgestellt.

Scaling, die Membranverkrustung durch anorganische Salze infolge der Überschreitung ihrer Löslichkeitsgrenze, ist ein Spezialfall des Foulings. Als anorganische Salze sind hier vorrangig die durch die Härtebildner des Wassers bedingten Calcium- und Magnesium-carbonate, -hydroxide, -phosphate, -sulfate und -fluoride zu nennen. Bei der Abwasseraufarbeitung stellen Schwermetallhydroxide wie z.B. Eisen- und Chrom-hydroxide ein zusätzliches Problem dar. Mit Scaling ist immer zu rechnen, wenn in einem Prozeß hohe Permeatausbeuten, wie z.B. bei der Abwasseraufkonzentrierung, Rein- und Trinkwassergewinnung angestrebt werden. Aber auch bei der Entsalzung und Aufkonzentrierung von Produktlösungen kann natürlich dieses Phänomen auftreten. Hier betrachtete Membranverfahren sind Ultra- und Nanofiltration, Reversosmose, Dialyse und Pervaporation.

Fouling und Scaling als ein Spezialfall des Foulings führen dazu, daß die Permeationsleistung einer Membrananlage letztendlich auf ein unwirtschaftlich niedriges Maß absinkt. Von Zeit zu Zeit ist daher der Feedstrom abzustellen und die Membran zu reinigen. Ein solcher Reinigungsvorgang hat jedoch mehrere Nachteile: Die Reinigung bedeutet eine Betriebsunterbrechung. Ein kontinuierlicher Betrieb ist also nur durch das Vorhalten einer parallelen Membranapparatur aufrecht zu erhalten. Weiter ist je nach Art der Ablagerungen der Einsatz von chemischen Reinigungsmitteln erforderlich, die häufig biologisch schlecht abbaubare Tenside und Komplexbildner enthalten und separat entsorgt werden müssen. Schließlich wird bei der Reinigung im allgemeinen nicht der gesamte Belag entfernt, weshalb die Membranen bei ihrem erneuten Einsatz selten ihren ursprünglichen Permeatfluß erreichen.

Ist bei einem Prozeß mit Scaling zu rechnen, so können zu dessen Verhinderung Vorbehandlungsmaßnahmen, z.B. durch den Einsatz von Ionenaustauschern, die aus dem Feld der Wasserenthärtung bekannt sind, ergriffen werden. Weiterhin erlaubt das gezielte Einbringen von Feststoffteilchen in der Seeding- und Wirbelschichttechnik bei bestimmten Scalant- und Modulsystemen eine physikalische Kontrolle der Membranverkrustung (Chem.-Ing.-Tech. 59 (1987) 187). Hydroxidablagerungen können oftmals durch Einstellung geeigneter pH-Werte vermieden werden. Weiter hat es nicht an Versuchen gefehlt, dem zu bearbeitenden Feedstrom bereits Komplexbildner wie NTA oder EDTA zuzusetzen. Neben den nicht

5 unumstrittenen nachteiligen ökotoxikologischen Eigenschaften müssen die Komplexbildner in äquimolaren Mengen zugegeben werden. Dispergiermittel, so-
genannte Thresholdinhibitoren, können im Gegensatz zu den Komplexiermitteln in
unterstöchiometrischen Mengen wirksam zur Verhinderung oder Verzögerung von
Fouling und Scaling in Membranprozessen eingesetzt werden.

In Desalination 54, 263-76 (1985), zitiert nach Chem. Abstracts, 104, 56 102, werden Polyphosphate, Phosphonate, Polystyrolsulfonate, Polyacrylamide und Polyacrylate bezüglich der Scale-inhibierenden Wirkung untersucht. In 10 US 5 256 303 wird die Inhibition der Calciumsulfat-Kristallisation und der Ab-
lagerung in Feedströmen untersucht, die durch ein Membran-System geleitet werden. Dabei werden N-substituierte Polyacrylamide und Phosphonobutan-1,2,4-
tricarbonsäure als Scale-Inhibitoren eingesetzt. In EP 0 705 794 wird eine 15 Methode zur Verhinderung der Kristallisation von Sulfaten in wässrigen Systemen beschrieben. Eingesetzt werden dabei eine oder mehrere Polyaminosäuren und eines oder mehrere anorganische Phosphate, die jedoch aufwendig entsorgt werden müssen oder die Vorflutergewässer eutrophieren. In US 5 286 810 wird die Her-
stellung von hochmolekularen Polyasparaginsäure-Copolymeren beschrieben, die ebenfalls als Scale-Inhibitoren in verschiedenen technischen und hygienischen Bereichen verwendet werden können; ohne konkrete Angabe von Einzelheiten werden auch Reversosmosemembranen erwähnt. In US 5 525 257 werden 20 Mischungen aus Polyasparaginsäuren und deren Derivaten mit anderen Polycarbonsäuren und deren Verwendung in der Wasserbehandlung beschrieben. Als Polycarbonsäuren werden Polyacrylate, Polymaleinate und Polysulfonate genannt; auch hier wird die Reversosmose ohne nähere Angaben erwähnt. Gemäß 25 US 5 466 760 werden Copolymeren von Polysuccinimid aus Maleinsäure, Ammoniak und einem Polyamin als Inhibitoren von Salzablagerungen eingesetzt. In EP-B 530 358 (= US 5 373 086) wird eine spezielle Polyasparaginsäure-Zusammensetzung beschrieben, die durch Erhitzen pulverförmiger L-Asparaginsäure auf wenigstens 188°C und Kondensation, weiterem Erhitzen auf wenigstens 30 216°C, bis wenigstens 80 % der Polysuccinimidbildung abgelaufen ist, und anschließender Hydrolyse des Polysuccinimids erhalten wird, zu über 50 % in der β -Form vorliegt und ein Mol.-Gew. von 1000 bis 5000 (Gewichtsmittel) aufweist, die zur Inhibition von Fällungen von CaCO_3 oder $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ eingesetzt wird. Diese spezielle Polyasparaginsäure soll in einem weiten technischen Bereich von 35 der Brauchwasserbehandlung bis zur Ölförderung eingesetzt werden können; nebenbei wird ohne nähere Hinweise auch die Reversosmose erwähnt.

Zusammenfassend kann daher gesagt werden, daß nach dem bisherigen Stand der Technik in Membranprozessen Phosphonate und Polyacrylate zur Scale-Inhibition verwendet wurden. Polyasparaginsäuren werden in zahlreichen Veröffentlichungen als brauchbare Scale-Inhibitoren angeführt. Es lagen jedoch bis heute 5 keine Resultate vor, die die Einsetzbarkeit von Polyasparaginsäuren in Membranprozessen belegen. Dem Fachmann ist dabei bekannt, daß eine wirksame Scale-Inhibition immer vom Gesamt-System, also allen beteiligten Komponenten und Bedingungen, abhängt. Gerade in Membranprozessen sind viele chemische und physikalische Störfaktoren gegenwärtig, die es nicht erwarten lassen, daß ein in 10 einem anderen Anwendungsgebiet mit gutem Ergebnis untersuchter Scale-Inhibitor auch gerade in Membranprozessen gut wirksam ist.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß bei der Verwendung von Polyasparaginsäuren und deren Gemischen mit Tensiden und Emulgatoren in unterschiedlichen Membranprozessen eine Verhinderung und Verzögerung der Scale-Bildung durch schwerlösliche organische und anorganische Bestandteile auf Membranen erreicht werden kann. Die Verwendung der biologisch abbaubaren Polyasparaginsäuren ist von Vorteil, da sie biologisch nicht oder schwer abbaubare Phosphonate und Polyacrylate ersetzen können, die Verfügbarkeit der Membranlagen erhöhen und die Anzahl der Reinigungsintervalle verringern. 15

20 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Durchführung von Membranprozessen zur Behandlung wässriger Feeds mit anorganischen und organischen Inhaltsstoffen unter Verhinderung oder Verzögerung der Scale-Bildung auf den Membranen durch Zusatz eines Scale-Inhibitors, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Scale-Inhibitor Polyasparaginsäuren und deren Gemische mit Tensiden, Emulgatoren oder mehrerer von ihnen eingesetzt werden, wobei die Polyasparaginsäuren in einer Menge von 1-50 000 ppm, bezogen auf das wässrige Feed, eingesetzt werden.

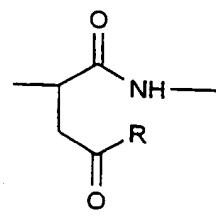
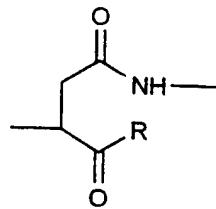
25 In einer weiteren Ausführungsform betrifft die Erfindung die Verwendung von Polyasparaginsäuren und deren Gemische mit Tensiden und Emulgatoren in Gegenwart von Polyacrylaten oder Phosphonaten, wie z.B. der Phosphonobutantricarbonsäure oder mehreren von ihnen, da durch den Zusatz von Polyasparaginsäuren die biologische Abbaubarkeit solcher Gemische verbessert wird. 30

Die erföndungsgemäß einzusetzenden Polyasparaginsäuren können auf unterschiedliche Weise hergestellt werden. So kann die Herstellung aus Maleinsäure-anhydrid, Wasser und Ammoniak und/oder den sich daraus ableitenden Folgeprodukten wie z.B. Maleinsäure-NH₄-Salz, Maleinamidsäure, Asparaginsäure, Asparagin und Iminodibernsteinsäure erfolgen. Es können auch deren Ammoniumsalze eingesetzt werden. Gemische, in denen alle vorher genannten Komponenten nebeneinander enthalten sind, können ebenfalls zur Herstellung von Polyasparaginsäuren verwendet werden. Die Herstellung kann auch aus den vorher genannten Komponenten thermisch in Gegenwart von sauren Katalysatoren, wie z.B. Phosphorsäure, Phosphonsäuren, Sulfonsäuren oder Schwefelsäure erfolgen, die für den Aufbau von Peptidbindungen förderlich sind.

Die aus der Kondensation zunächst hervorgehenden Polyasparaginsäuren bzw. Polysuccinimide werden in der Regel einer Solvolyse oder Hydrolyse, bevorzugt einer alkalischen Hydrolyse, gegebenenfalls in Gegenwart von Aminen, wie z.B. Ethanolaminen, oder Alkoholen, wie z.B. Ethylenglykol oder Propantriol, unterzogen. Die so gebildeten Polyasparaginsäuren werden bevorzugt in Form ihrer Salze, zur Verhinderung und Verzögerung der Scale-Bildung eingesetzt werden. Herstellungsbeispiele für die erföndungsgemäß einzusetzenden Polyasparaginsäuren sind in den folgenden Literaturquellen enthalten: In J. Org. Chem. 26, 1084 (1961) wird Polyasparaginsäure durch die thermische Kondensation von Asparaginsäure hergestellt. In US 4 839 461 werden Maleinsäure und Ammoniak bei 120-150°C umgesetzt. In US 5 288 783 werden Maleinsäure und Fumarsäure mit Ammoniak bei 170-350°C zur Reaktion gebracht. In US 5 493 004 entstehen Polyasparaginsäuren aus der Reaktion von Maleinsäureanhydrid und Ammoniak in einem Rohrreaktor. Das daraus resultierende Produkt kann gegebenenfalls in einem Hochviskosreaktor weiter polymerisiert werden. Allen Herstellungsmethoden ist es gemeinsam, daß die zunächst entstehenden Polysuccinimide anschließend einer Solvolyse oder Hydrolyse, bevorzugt einer alkalischen Hydrolyse unterworfen werden. Zur Bildung von Derivaten können aber auch Aminc, Aminoalkohole und Alkohole eingesetzt werden.

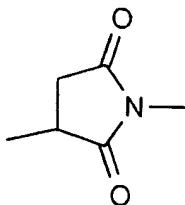
Die erföndungsgemäß einzusetzenden Polyasparaginsäuren können in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren folgende Strukturelemente in unterschiedlichen Mengen enthalten:

a) Asparaginsäure-Einheiten

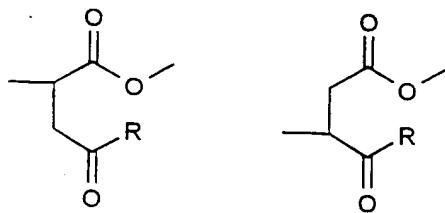
 α -Form β -Form

b) Succinimid-Einheiten

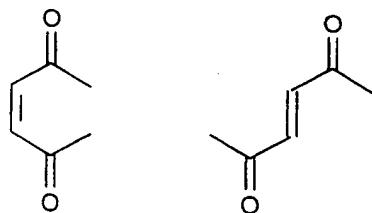
5



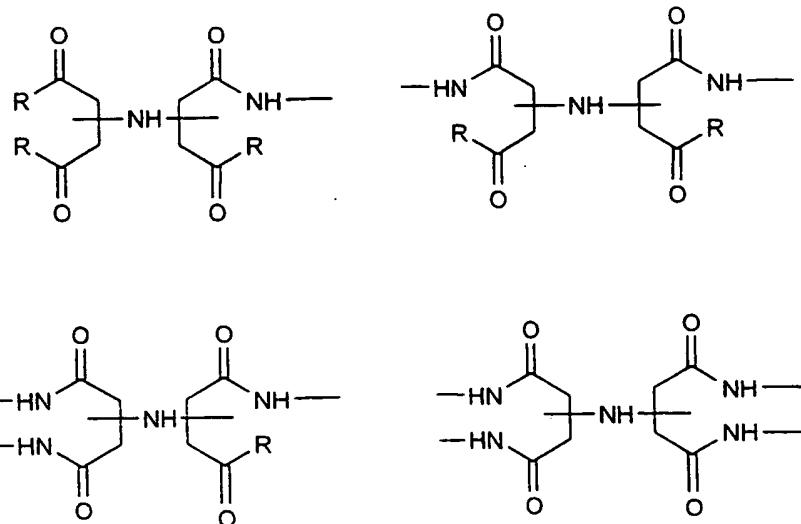
c) Äpfelsäure-Einheiten



d) Olefinische Einheiten



e) Iminodibbernsteinsäure-Einheiten



In allen dargestellten Strukturelementen bedeutet R = OH, ONa, OLi, OK, ONH₄, NH₂, OH₃NCH₂CH₂OH, OH₂N(CH₂CH₂OH)₂, OHN(CH₂CH₂OH)₃ oder OCH₂CH₂OH.

5

Die erfundungsgemäß einzusetzenden Polyasparaginsäuren können Molekulargewichte, bezogen auf den Gewichtsmittelwert Mw aus GPC (Gelpermeationschromatographie), von 500 - 50000, bevorzugt von 1000 - 20000 und besonders bevorzugt von 1500 - 10000 aufweisen.

10 Die qualitative und quantitative Bestimmung der Strukturelemente erfolgt mittels NMR- und FT-IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, HPLC, GC und Elementaranalyse. Die Peptidbindungen können in der α- und β-Form vorliegen. Generell weisen die Polyasparaginsäuren ein α/β-Gemisch auf, wobei der Anteil der β-Form größer ist, als der Anteil der α-Form.

15 Die Polyasparaginsäuren können erfundungsgemäß in Kombination mit einem Tensid, speziell einem Emulgator eingesetzt werden. Geeignet sind anionische, kationische, nicht ionische und ampholytische Tenside (Emulgatoren). Als Beispiele seien die anionischen Alkylsulfonate und die nichtionischen Polyglycolether (Alkoxylate) genannt. Bevorzugt ist die Verwendung von linearen Alkylsulfonaten und von Polyglycolethern aliphatischer Alkohole. Besonders bevorzugt ist die Verwendung von linearen C₁₂-C₁₇-Alkylsulfonaten und von ungesättigten und/oder ge-

20

sättigten aliphatischen C₁₀-C₂₀-Alkoholen, die mit 6-60 Ethylenoxid-Einheiten verethert worden sind.

5 Die Mischungen aus Polyasparaginsäuren und gegebenenfalls Tensiden, speziell Emulgatoren, sind so bemessen, daß sie die Aufgabe der Scale-Verzögerung und Scale-Verhinderung erfüllen. Überwiegt die Belagsbildung durch anorganische und organische Salze von Erdalkali- und Schwermetallionen, so werden überwiegend Polyasparaginsäuren eingesetzt. Sofern die Belagsbildung durch unpolare organische Substanzen überwiegt, werden Tenside (Emulgatoren) verstärkt eingesetzt. In Abhängigkeit von dem Fouling und Scaling in einem Membranprozeß können die Mengenverhältnisse von Polyasparaginsäuren zu Tensiden und/oder Emulgatoren bemessen werden. Das Gewichtsverhältnis von Polyasparaginsäuren zu Tensiden und/oder Emulgatoren kann daher 100:0 bis 1:99 betragen, bevorzugt 100:0 bis 10:90, besonders bevorzugt 100:0 bis 50:50.

10

15 Polyasparaginsäuren können sowohl allein als auch in ihren Mischungen mit Tensiden (Emulgatoren) in Kombination mit Polyacrylaten und Phosphonaten eingesetzt werden. Dabei wird die biologische Abbaubarkeit der resultierenden Wirkstoffmischungen, verglichen mit der biologischen Abbaubarkeit der Polyacrylate und Phosphonate, erhöht, ohne die belagsverhindernde Wirkung zu verringern.

20 Polyasparaginsäuren und ihre Mischungen mit Tensiden (Emulgatoren) werden in Membranprozessen bei pH-Werten von 3 bis 12,5, bevorzugt bei 4,5 bis 11, besonders bevorzugt bei 6 bis 10 eingesetzt. Sofern der pH-Wert nicht durch den eingesetzten Feedstrom im Membranprozeß bestimmt wird, können beliebige Säuren und Basen zur pH-Wert-Einstellung verwendet werden, vorzugsweise solche Säuren und Basen, die mit anderen Feed-Inhaltsstoffen keine schwerlöslichen Salze ergeben. Die Säuren und Basen sollten allerdings keinen schädigenden Einfluß auf die Inhaltsstoffe des Feedstromes, auf die metallischen Werkstoffe und Membran ausüben.

25

30 Polyasparaginsäuren und ihre Mischungen mit Tensiden, speziell Emulgatoren, werden in Membranprozessen bei einer Temperatur von 10 bis 90°C, bevorzugt 15 bis 70°C, besonders bevorzugt 20 bis 50°C eingesetzt.

35 Die in den Membranprozessen verwendeten Membranen können aus anorganischen Materialien, wie z.B. Keramik, TiO₂, ZrO₂ oder Al₂O₃ oder aus organischen

Polymeren wie z.B. Celluloseestern (Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat), Polyamiden, Polyimiden, Polyester, Polyethersulfon, Polyetherketon, Polysulfon oder PVDF bestehen. In bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren auf Nanofiltrations- und Ultrafiltrationsmembranen 5 aus den genannten Materialien angewandt. In weiterhin bevorzugter Weise wird das erfindungsgemäße Verfahren auf Reversosmosemembranen mit einer selektiven Trennschicht aus Polyamid angewandt. In besonders bevorzugter Weise besteht die selektive Trennschicht für Membranen aller genannter Verfahren aus Polyamid. Alle im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Membranen sind in einer dem 10 Fachmann bekannten Weise asymmetrisch oder vom Dünnfilm-Komposit-Typ.

Polyasparaginsäuren und ihre Mischungen mit Tensiden, speziell Emulgatoren, können zur Verhinderung und Verzögerung der Scale-Bildung auf Membranen in Membranprozessen eingesetzt werden, die mit wäßrigen und lösungsmittelhaltigen wäßrigen Feedströmen versorgt werden. Generell müssen die Feedströme so beschaffen sein, daß die Wirkstoffe zunächst gelöst vorliegen und dadurch ihre Wirkung entfalten können. Ebenso sollten für eine optimale Wirkung die Scaling/Fouling verursachende Verbindung/Salze zunächst gelöst vorliegen und erst beim Membranprozeß die Löslichkeitsgrenze überschreiten. Beispiele für 15 Feeds, die erfindungsgemäß behandelt werden können, sind: Meerwasser, Deponiesickerwasser, industrielle und kommunale Abwasser, Produktströme mit einem Scaling-Potential.

Polyasparaginsäuren und ihre Mischungen mit Tensiden (Emulgatoren) werden zu 20 dem Feedstrom, der in einer Membranlage behandelt werden soll, in einer Menge von 1-50 000 ppm, bevorzugt in einer Menge von 5-5000 ppm, besonders bevorzugt in einer Menge von 10-500 ppm, ganz besonders bevorzugt 50-500 ppm zugesetzt.

Beispiele:Beispiel 1

Ein Lab 20 Plattenmodul wurde mit je 1 Platte (=2 Flachmembranen) einer Ultrafiltrations-, einer Nanofiltrations- und einer Reversosmosemembran der Fa. Desalination Systems, USA, bestückt. Bei 25°C und einem Moduleingangsdruck von 20 bar wurde zunächst die Permeationsleistung mit vollentsalztem Wasser bestimmt. Dem Feed wurde anschließend PAS (Mol-Gew. ca. 6000) in zwei Konzentrationen zugesetzt. Die Auswirkungen auf die Permeationsleistungen wurden beobachtet.

10 Ergebnisse:

| Zusatz PAS | Permeatflußdichten [$l/(m^2d)$] | | |
|------------|-----------------------------------|------------|------------|
| | UF-Membran | NF-Membran | RO-Membran |
| 0 ppm | 1200 | 2330 | 800 |
| 50 ppm | 1200 | 2330 | 800 |
| 500 ppm | 1150 | 2430 | 880 |

15 Beispiel 2

a) 200 l einer Lösung, hergestellt aus vollentsalztem Wasser und 2.0 g/l $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, wurden mit einer Nanofiltrationsmembran (Sulfatrückhalt > 95%) in Spiralwickelmodulbauform (2,5" x 40", 47 mil Spacer) zunächst um 50 % aufkonzentriert (Bedingungen: 25°C, 30 bar Modulausgangsdruck, 1.25 m^3/h Modulanströmung). In Kreislauffahrweise, d. h. unter Rückführung von Retentat und Permeat in die Vorlage, wurde dann mehrfach die Permeatleistung gemessen.

b) Versuch a) wurde unter Zusatz von 50 ppm PAS (Mol.-Gew. 6000) wiederholt

c) Versuch a) wurde unter Zusatz von 50 ppm PAS (Mol.-Gew. 6000) und 1 % NaCl wiederholt. Nach ca. 3 h in Kreislauffahrweise wurde jetzt noch

weiter aufkonzentriert, so daß im Feed eine $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Konzentration von etwa 14 g/l realisiert wurde.

Ergebnis:

5 Ohne Zusatz brach der Permeatfluß durch auskristallisierendes $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Löslichkeit in H_2O bei 25°C 2,9 g/l) zusammen. Mit PAS war eine 4,5 fache Übersättigung ohne Einbußen in der Permeationsleistung realisierbar. Zugesetzte Elektrolyte störten nicht.

Ergebnis Beispiel 2:

10 Permeatflußdichte in $\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{Tag})$ in Abhängigkeit von der Zeit unter den Bedingungen von Beispiel 2a, 2b bzw. 2c und erreichbare CaSO_4 -Konzentrationen.

| Zeit [min] | Permeatflußdichte Beispiel 2a [$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] | Permeatflußdichte Beispiel 2b [$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] | Permeatflußdichte Beispiel 2c [$\text{l}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$] | Konzentration CaSO_4 [g/l] |
|---------------|--|--|--|---|
| 15 | 0 | 2793 | 2700 | 2592 |
| | 5 | 2793 | 2700 | ca. 2,5 |
| | 10 | 2793 | 2700 | ca. 3,0 |
| | 15 | 2793 | 2700 | ca. 4,0 |
| | 45 | 432 | 2120 | ca. 4,0 |
| | 75 | 295 | 2120 | ca. 4,0 |
| 20 | 105 | 216 | 2120 | ca. 4,0 |
| | 135 | 180 | 2120 | ca. 4,0 |
| | 165 | 162 | 2120 | ca. 4,0 |
| | 195 | 149 | 2120 | ca. 4,0 |
| | 225 | 139 | 2120 | ca. 4,0 |
| | 230 | | 2120 | ca. 5,0 |
| 25 | 235 | | 2120 | ca. 7,5 |
| | 240 | | 2120 | ca. 14 |
| | 270 | | | ca. 14 |
| | 300 | | | ca. 14 |
| | 330 | | | ca. 14 |
| | 360 | | | ca. 14 |

Fig. 1 zeigt die graphische Darstellung der Tabelle.

Beispiel 3

Bei der Synthese eines sulfogruppenhaltigen Stilbenaufhellers wurde ein mit Calciumphosphat fluidisiertes Natriumhydrogencarbonat eingesetzt. Die Produktlösung mit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaCO_3 , NaCl und dem Aufheller als wichtigen Inhaltsstoffen wurde mittels Nanofiltrations-Tubularmembranen (1.2 m Modul, 1/2") 5 vom enthaltenen Synthesosalz (NaCl) befreit und auf etwa 55 % des Volumens aufkonzentriert (Modulanströmung 1 m^3/h , 55°C, 25 Eingangsdruck). Der Calciumgehalt stieg von 70 mg/l auf 140 mg/l im Endkonzentrat an. Die Löslichkeitsgrenze von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ von 20 mg/l wurde deutlich überschritten. Durch den Zusatz von 100 ppm PAS wurden die gleichen Permeateleistungen erreicht wie bei der Bearbeitung von Produktlösung, die kein $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ enthielt, d.h. ohne Verwendung von fluidisiertem Natriumhydrogencarbonat hergestellt wurde (Permeatflußdichten: 2300 $\text{l}/(\text{m}^2\text{d})$ bei Diafiltration; 1000 $\text{l}/(\text{m}^2\text{d})$ bei Aufkonzentrierung). 10 Nach dem Versuch ließ sich die ursprüngliche Permeateleistung durch Spülen mit Wasser wieder erreichen.

Beispiel 4

Gab man zu 500 ml einer Lösung, enthaltend 1 mmol Natriumcarbonat, 1 mmol Natriumsulfat und 1 mmol Natriumfluorid, 500 ml einer Lösung enthaltend 20 3 mmol Calciumchlorid, so resultierte eine Lösung, die bezüglich CaF_2 4,5-fach und bezüglich CaCO_3 7-fach übersättigt war und aus der sich bei $\text{pH} > 8$ rasch ein voluminöser Niederschlag und bei $\text{pH} 5$ verzögert ein feinkristalliner Niederschlag bildete. Bei Zusatz von 50 ppm PAS (Mol-Gew. 6000) unterblieb die Bildung der Niederschläge.

Beispiel 5

25 Schwersaure Mutterlauge einer Farbstoffproduktion wurde vor der membran-technischen Aufarbeitung durch Zugabe von Kalkmilch neutralisiert. Nach Abtrennung des Neutralisationsschlammes wurde die jetzt bezüglich Gips gesättigte Lösung mittels Nanofiltrationsmembranen in Spiralwickelmodulbauform aufkonzentriert (2.5" x 40", 47 mil, 30 bar Moduleingangsdruck, 25°C, Modulanströmung 1250 l/h). Folgende Versuchseinstellungen wurden verglichen:

- a) Während der Aufkonzentrierung auf 20 % des Startvolumens und in einer anschließenden Kreislauffahrweise wurde der Permeatfluß gemessen.
- b) Dem Feed wurden 50 ppm einer Mischung aus PAS und Polyacrylsäure (3:1) zugesetzt.

5 **Ergebnis:**

Die Permeatleistungen bei Versuch 5b) waren während Aufkonzentrierungs- und Kreislaufphase signifikant höher als ohne Zusatz.

Ergebnis Beispiel 5:

Permeatflußdichte in $l/m^2 \cdot \text{Tag}$ in Abhängigkeit von der Zeit unter den Bedingungen von Beispiel 5a bzw. 5b und erreichbare CaSO_4 -Konzentrationen.

| Zeit [min] | Permeatflußdichte Beispiel 5a [$l/(m^2 \cdot d)$] | Permeatflußdichte Beispiel 5b [$l/(m^2 \cdot d)$] | Konzentration CaSO_4 [g/l] |
|---------------|---|---|---|
| 10 | 1371 | 1371 | ca. 3,0 |
| | 1143 | 1231 | ca. 3,5 |
| | 1032 | 1116 | ca. 4,0 |
| | 1000 | 1032 | ca. 5,0 |
| | 889 | 980 | ca. 6,0 |
| | 788 | 914 | ca. 8,5 |
| | 667 | 873 | ca. 14,5 |
| | 320 | 762 | ca. 14,5 |
| | 267 | 632 | ca. 14,5 |
| | 202 | 600 | ca. 14,5 |
| 20 | 145 | 600 | ca. 14,5 |
| | 121 | 565 | ca. 14,5 |
| 25 | 114 | 533 | ca. 14,5 |
| | | | |

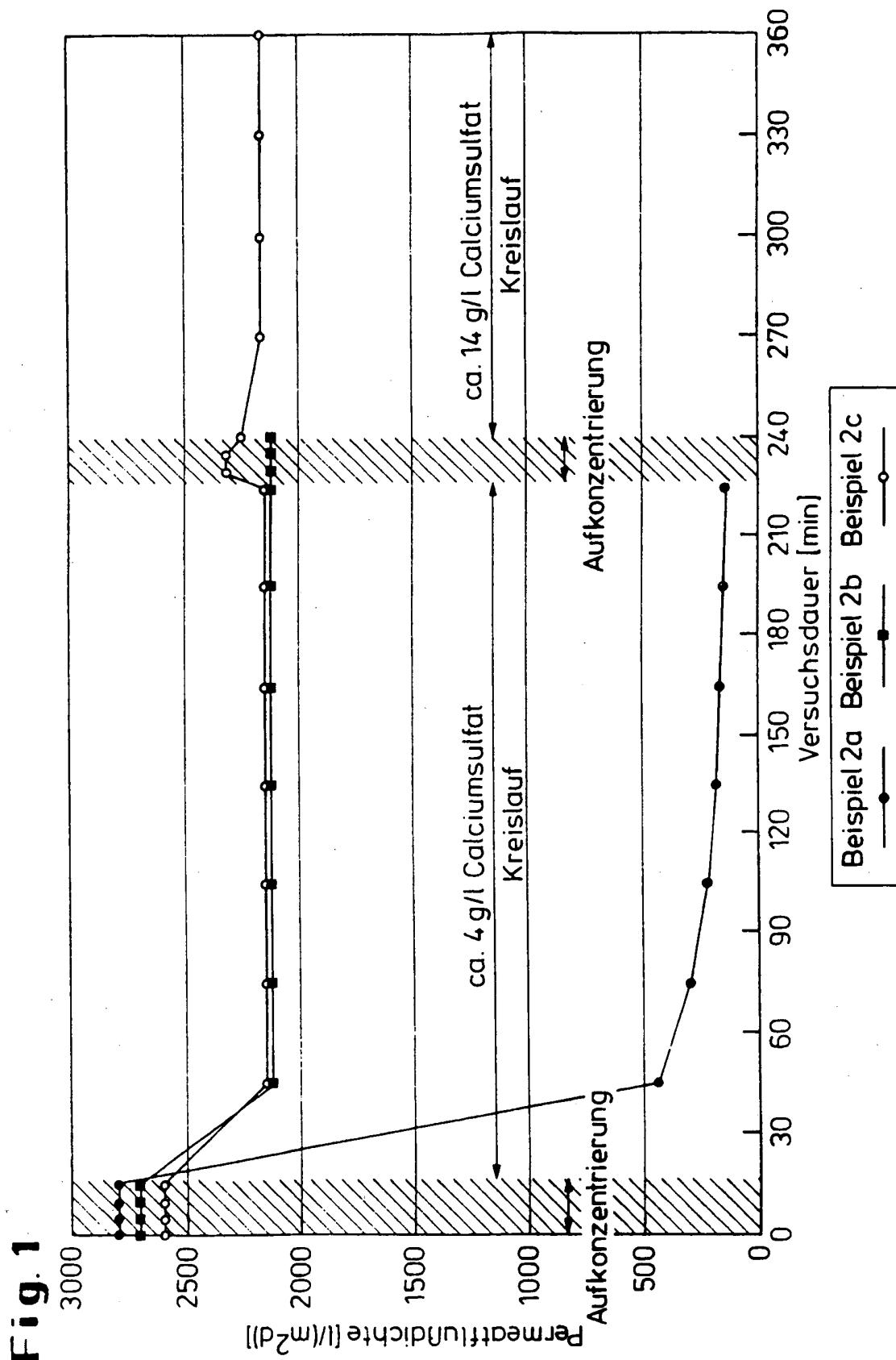
Fig. 2 zeigt die graphische Darstellung der Tabelle.

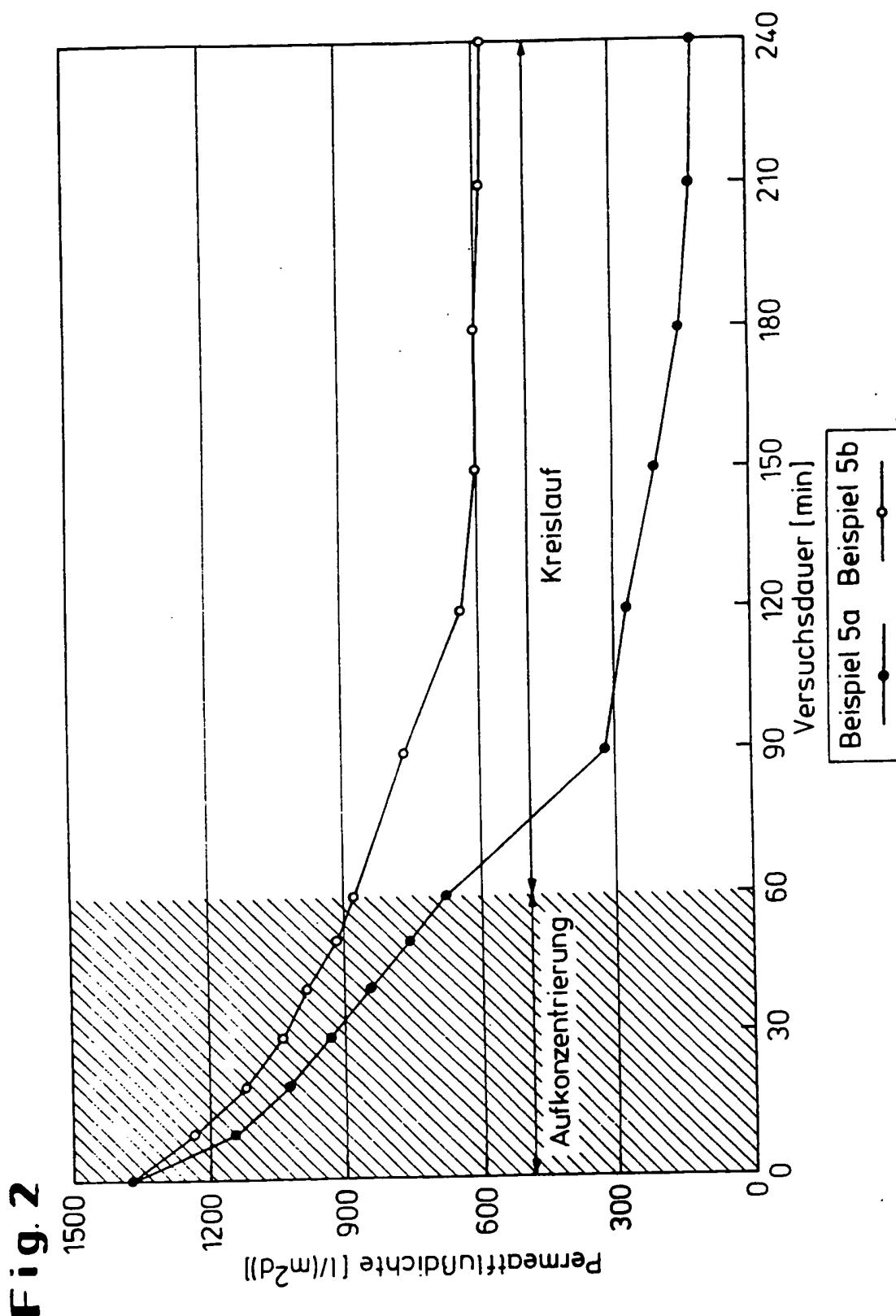
Patentansprüche

1. Verfahren zur Durchführung von Membranprozessen zur Behandlung wäßriger Feeds mit anorganischen und organischen Inhaltsstoffen unter Verhinderung oder Verzögerung der Scale-Bildung auf den Membranen durch Zusatz eines Scale-Inhibitors, dadurch gekennzeichnet, daß als Scale-Inhibitor Polyasparaginsäuren und deren Gemische mit Tensiden, bevorzugt Emulgatoren, eingesetzt werden, wobei die Polyasparaginsäuren in einer Menge von 1 bis 50 000 ppm, bezogen auf das wäßrige Feed, eingesetzt werden.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polyasparaginsäuren und deren Gemische mit Tensiden, bevorzugt Emulgatoren, in Gegenwart von Polyacrylaten oder Phosphonaten oder einem Gemisch von ihnen eingesetzt werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polyasparaginsäuren eingesetzt werden, die ein Gewichtsmittel M_w von 500 bis 50 000, bevorzugt 1 000 bis 20 000, besonders bevorzugt 1500 bis 10 000, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie, aufweisen.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polyasparaginsäuren eingesetzt werden, die hergestellt werden aus Maleinsäureanhydrid und Ammoniak in Gegenwart von Wasser oder aus deren Folgeprodukten wie z.B. Maleinsäure-NH₄-Salz, Maleinamidsäure, Asparaginsäure und Asparagin sowie den Ammoniumsalzen von Maleinsäure, Maleinamidsäure, Asparaginsäure, Asparagin und Immiodibernsteinsäure oder deren Gemische durch thermische Kondensation gegebenenfalls in Gegenwart von sauren Katalysatoren zu Polysuccinimiden und anschließender Solvolyse oder Hydrolyse z.B. zu Polyasparaginsäure-Salzen.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyasparaginsäuren als Na-Salze eingesetzt werden.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Gemisch mit Polyasparaginsäuren einsetzbare Tenside, bevorzugt Emulgatoren, solche aus der Gruppe der anionischen, der kationischen, der nicht ionischen und

der ampholytischen Tenside und Emulgatoren, bevorzugt der Alkylsulfonate und der Alkoxylate, besonders bevorzugt der linearen C₁₂-C₁₇-Alkylsulfonate und der Polyether auf Basis ungesättigter und/oder gesättigter C₁₀-C₂₀-Alkanole und 6 bis 60 Ethylenoxid-Einheiten, sind.

- 5 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Membranprozesse bei einem pH-Wert von 3 bis 12,5, bevorzugt bei 4,5 bis 11, besonders bevorzugt bei 6 bis 10 durchgeführt werden.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyasparaginsäuren und die Gesamtheit der Tenside und/oder Emulgatoren im Gewichtsverhältnis von 100:0 bis 1:99 eingesetzt werden.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Membranen Nonofiltrations- bzw. Ultrafiltrationsmembranen angewandt werden.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Reversosmosemembranen mit einer selektiven Trennschicht aus Polyamid angewandt werden.





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No
PCT/EP 97/06065

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | IPC 6 B01D65/08 | 25/12 | B01D61/04 | B01D61/16 |
|---|---|-----------------|--|-----------------------|-----------|
| According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC | | | | | |
| B. FIELDS SEARCHED | | | | | |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) | | | | | |
| IPC 6 B01D C02F | | | | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | | | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) | | | | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | | |
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | | | Relevant to claim No. | |
| X | EP 0 705 794 A (ROHM & HAAS) 10 April 1996 cited in the application see abstract; claims 1,9,15 see page 2, line 10 - line 14 see page 2, line 26 - line 27 see page 2, line 45 - line 54 see page 3, line 20 - line 22 see page 3, line 48 - line 52 see page 4, line 20 - line 28 see page 5, line 34 - line 43 see page 6, line 22 - line 25 see page 6, line 37 - line 42 see page 6, line 50 - line 54 see page 8, line 41 - page 9, line 9 see tables 2,4 --- -/- | | | 1-5,7-10 | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. | | | <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | | | | |
| Date of the actual completion of the international search 16 April 1998 | | | Date of mailing of the international search report 24/04/1998 | | |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P B. 581B Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016 | | | Authorized officer Hoornaert, P | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat'l Application No
PCT/EP 97/06065

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No |
|----------|---|----------------------|
| X | US 5 373 086 A (KOSKAN LARRY P ET AL) 13 December 1994 cited in the application see abstract; table A see column 1, line 13 - line 15 see column 1, line 46 - line 56 see column 2, line 8 - line 12 see column 3, line 38 - line 52 see column 5, line 26 - line 44 see column 6, line 65 - column 7, line 5 --- | 1,3,8-10 |
| X | US 5 525 257 A (KLEINSTUECK ROLAND ET AL) 11 June 1996 cited in the application see abstract; claims 1,3,7 see column 2, line 27 - line 66 see column 3, line 64 - column 4, line 9 see column 4, line 36 - line 43 --- | 1-10 |
| X | US 5 523 023 A (KLEINSTUECK ROLAND ET AL) 4 June 1996 see abstract; claims 1,2,4-6 see column 2, line 16 - line 53 see column 3, line 43 - line 52 see column 4, line 18 - line 25 --- | 1-10 |
| X | US 5 288 783 A (WOOD LOUIS L) 22 February 1994 cited in the application see abstract; claim 1 see column 1, line 10 - line 18 see column 2, line 15 - column 61 see example 1 --- | 1,3-5, 8-10 |
| A | US 5 256 303 A (ZEIHER E H KELLE ET AL) 26 October 1993 cited in the application see abstract; example 2 --- | 1.10 |
| A | US 4 534 881 A (SIKES C STEVEN ET AL) 13 August 1985 see abstract; tables 1,2,4 see column 8, line 30 - line 38 see column 6, line 66 - column 7, line 8 ----- | 1,3,7 |
| | | 1 |

SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal Application No
PCT/EP 97/06065

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|--|--|
| EP 0705794 A | 10-04-96 | AU 3049895 A BR 9503967 A CA 2158002 A CN 1123252 A JP 8103796 A US 5658464 A | 04-04-96 24-09-96 13-03-96 29-05-96 23-04-96 19-08-97 |
| US 5373086 A | 13-12-94 | US 5152902 A AU 1692095 A CA 2181889 A EP 0741755 A JP 9508429 T WO 9520617 A DE 69211076 D DE 69211076 T EP 0530358 A WO 9216462 A | 06-10-92 15-08-95 03-08-95 13-11-96 26-08-97 03-08-95 04-07-96 02-10-96 10-03-93 01-10-92 |
| US 5525257 A | 11-06-96 | DE 4424476 A DE 59500555 D EP 0692459 A JP 8048875 A NO 952749 A | 18-01-96 02-10-97 17-01-96 20-02-96 15-01-96 |
| US 5523023 A | 04-06-96 | DE 4408478 A CA 2144372 A DE 59500879 D EP 0672625 A JP 7275892 A | 21-09-95 15-09-95 04-12-97 20-09-95 24-10-95 |
| US 5288783 A | 22-02-94 | AU 674144 B AU 4239393 A CA 2135638 A EP 0641364 A JP 7509019 T NO 944224 A WO 9323452 A US 5367047 A US 5610267 A | 12-12-96 13-12-93 25-11-93 08-03-95 05-10-95 04-11-94 25-11-93 22-11-94 11-03-97 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internal ref Application No

PCT/EP 97/06065

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| US 5256303 A | 26-10-93 | US 5358640 A | 25-10-94 |
| US 4534881 A | 13-08-85 | NONE | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: als Aktenzeichen
PCT/EP 97/06065

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B01D65/08 2F5/12 B01D61/04 B01D61/16 | | |
| <p>Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK</p> | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B01D C02F | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | EP 0 705 794 A (ROHM & HAAS) 10. April 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1,9,15 siehe Seite 2, Zeile 10 - Zeile 14 siehe Seite 2, Zeile 26 - Zeile 27 siehe Seite 2, Zeile 45 - Zeile 54 siehe Seite 3, Zeile 20 - Zeile 22 siehe Seite 3, Zeile 48 - Zeile 52 siehe Seite 4, Zeile 20 - Zeile 28 siehe Seite 5, Zeile 34 - Zeile 43 siehe Seite 6, Zeile 22 - Zeile 25 siehe Seite 6, Zeile 37 - Zeile 42 siehe Seite 6, Zeile 50 - Zeile 54 siehe Seite 8, Zeile 41 - Seite 9, Zeile 9 siehe Tabellen 2,4 --- -/-- | 1-5,7-10 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen | | <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie |
| Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | | |
| "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nachlegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 16. April 1998 | 24/04/1998 | |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Hoornaert, P |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: dies Aktenzeichen
PCT/EP 97/06065

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH GESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr Anspruch Nr |
|-----------|--|------------------|
| X | US 5 373 086 A (KOSKAN LARRY P ET AL) 13.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Tabelle A siehe Spalte 1, Zeile 13 - Zeile 15 siehe Spalte 1, Zeile 46 - Zeile 56 siehe Spalte 2, Zeile 8 - Zeile 12 siehe Spalte 3, Zeile 38 - Zeile 52 siehe Spalte 5, Zeile 26 - Zeile 44 siehe Spalte 6, Zeile 65 - Spalte 7, Zeile 5 --- | 1,3,8-10 |
| X | US 5 525 257 A (KLEINSTUECK ROLAND ET AL) 11.Juni 1996 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1,3,7 siehe Spalte 2, Zeile 27 - Zeile 66 siehe Spalte 3, Zeile 64 - Spalte 4, Zeile 9 siehe Spalte 4, Zeile 36 - Zeile 43 --- | 1-10 |
| X | US 5 523 023 A (KLEINSTUECK ROLAND ET AL) 4.Juni 1996 siehe Zusammenfassung; Ansprüche 1,2,4-6 siehe Spalte 2, Zeile 16 - Zeile 53 siehe Spalte 3, Zeile 43 - Zeile 52 siehe Spalte 4, Zeile 18 - Zeile 25 --- | 1-10 |
| X | US 5 288 783 A (WOOD LOUIS L) 22.Februar 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Anspruch 1 siehe Spalte 1, Zeile 10 - Zeile 18 siehe Spalte 2, Zeile 15 - Spalte 61 siehe Beispiel 1 --- | 1,3-5, 8-10 |
| A | US 5 256 303 A (ZEIHER E H KELLE ET AL) 26.Oktober 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Beispiel 2 --- | 1,10 |
| A | US 4 534 881 A (SIKES C STEVEN ET AL) 13.August 1985 siehe Zusammenfassung; Tabellen 1,2,4 siehe Spalte 8, Zeile 30 - Zeile 38 siehe Spalte 6, Zeile 66 - Spalte 7, Zeile 8 ----- | 1,3,7 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|--|--|
| EP 0705794 A | 10-04-96 | AU 3049895 A BR 9503967 A CA 2158002 A CN 1123252 A JP 8103796 A US 5658464 A | 04-04-96 24-09-96 13-03-96 29-05-96 23-04-96 19-08-97 |
| US 5373086 A | 13-12-94 | US 5152902 A AU 1692095 A CA 2181889 A EP 0741755 A JP 9508429 T WO 9520617 A DE 69211076 D DE 69211076 T EP 0530358 A WO 9216462 A | 06-10-92 15-08-95 03-08-95 13-11-96 26-08-97 03-08-95 04-07-96 02-10-96 10-03-93 01-10-92 |
| US 5525257 A | 11-06-96 | DE 4424476 A DE 59500555 D EP 0692459 A JP 8048875 A NO 952749 A | 18-01-96 02-10-97 17-01-96 20-02-96 15-01-96 |
| US 5523023 A | 04-06-96 | DE 4408478 A CA 2144372 A DE 59500879 D EP 0672625 A JP 7275892 A | 21-09-95 15-09-95 04-12-97 20-09-95 24-10-95 |
| US 5288783 A | 22-02-94 | AU 674144 B AU 4239393 A CA 2135638 A EP 0641364 A JP 7509019 T NO 944224 A WO 9323452 A US 5367047 A US 5610267 A | 12-12-96 13-12-93 25-11-93 08-03-95 05-10-95 04-11-94 25-11-93 22-11-94 11-03-97 |

INTERNATIONALES RECHERCHEBLATT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internat. PCT-Akkordzeichen

PCT/EP 97/06065

| im Recherchebericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| US 5256303 A | 26-10-93 | US 5358640 A | 25-10-94 |
| US 4534881 A | 13-08-85 | KEINE | |

THIS PAGE BLANK (USPTO)